

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

**2.181.607**

(21) N° d'enregistrement national :  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

**72.15784**

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

(22) Date de dépôt ..... 27 avril 1972, à 17 h 5 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 49 du 7-12-1973.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) C 10 I 10/00.

(71) Déposant : NAWROCKI Hans, résidant en France.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Pierre Marek, 28, rue de la Loge, 13-Marseille (2).

(54) Procédé et produits pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion des  
combustibles contenant du soufre.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

La présente invention concerne un procédé et des produits pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion des combustibles contenant du soufre.

- 5 Ces produits et procédé ont notamment pour buts de protéger contre la corrosion les surfaces d'échange entrant en contact avec les fumées, d'empêcher la formation de suies contrariant le bon transfert de la chaleur et de prévenir la pollution de l'environnement.

- 10 On sait que la combustion des combustibles solides, liquides ou gazeux contenant du soufre peut provoquer la corrosion des surfaces métalliques entrant en contact avec les fumées résultant de cette combustion.

- 15 En effet, la combustion du soufre sous forme d'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  entraîne la formation d'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$  sous l'action catalytique du sulfate ferrique  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ .

- 20 En outre, la présence du vanadium contenu dans certains combustibles aggrave la corrosion, car il agit comme catalyseur. Sa présence est notamment responsable de l'accélération de la corrosion à température élevée, par exemple dans les surchauffeurs des chaudières industrielles et marines.

- 25 La corrosion à basse température est due à la présence du  $\text{SO}_3$  qui augmente considérablement le point de rosée des fumées dont le contact avec des surfaces relativement froides provoque la condensation du  $\text{SO}_3$  conduisant à la formation d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce phénomène peut se produire, notamment, dans les réchauffeurs d'air et d'eau et dans les cheminées des générateurs de vapeur. La pollution de l'environnement par le  $\text{SO}_3$  et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut enfin occasionner de graves dommages.

- 30 La présente invention se propose de remédier aux inconvénients ci-dessus.

- 35 Selon une première caractéristique, le procédé suivant l'invention consiste à introduire dans le combustible, ou éventuellement dans l'air de combustion, dans le foyer ou dans les fumées des chaudières, ou encore dans l'air de combustion des moteurs Diesel, un additif à base de fer.

Selon une autre caractéristique, le procédé selon l'invention est remarquable en ce qu'on ajoute au combustible liquide, une solution liquide contenant de 1 à 10 % de fer en poids.

Le produit employé comme neutralisant peut être, par exemple,

du naphtenate de fer contenant 6 % de fer en poids.

Afin de réduire la viscosité de la composition, on prévoit d'ajouter à la solution précitée, un solvant adéquat tel que, par exemple, un hydrocarbure à point d'éclair Luchaire supérieur à 65°C.

Dans ce cas, la composition du neutralisant résultant de ce mélange pourra avantageusement être de :

- 40 à 60 % et, par exemple, 50 % d'une solution tel que naphtenate de fer contenant de 1 à 10 % de fer en poids,

et,

- 60 à 40 % et, par exemple, 50 % de solvant.

Pour favoriser la miscibilité de l'additif et du combustible, on a également prévu d'ajouter aux composants ci-dessus, un agent de surface approprié tel que le Nonylphénol oxyéthyléné à 9 molécules.

A titre d'exemple, la solution de neutralisation peut être composée, dans ce cas, de :

- 40 à 55 % et, par exemple, 45 % d'une solution telle que le naphtenate de fer contenant de 1 à 10 % de fer en poids ;

- 40 à 55 % et, par exemple, 45 % d'un solvant adéquat ;

- 5 à 20 % et, par exemple, 10 % d'un agent de surface.

Enfin, on peut encore associer aux composants précités, un désémulsifiant pour rompre les émulsions eau/fuel. Ce désémulsifiant peut être avantageusement constitué par un oxyde d'éthylène sur les polypropylènes glycols.

La solution de neutralisation pourra alors avoir la composition suivante :

- 40 à 50 % et, par exemple, 45 % d'un produit tel que le naphtenate de fer, contenant de 1 à 10 % de fer en poids ;

- 40 à 50 % et, par exemple, 45 % d'un solvant adéquat ;

- 5 à 15 % et, par exemple, 5 % d'un agent de surface ;

- 5 % d'un désémulsifiant.

L'additif ou neutralisant de fumée selon l'invention est simplement ajouté aux combustibles dans des proportions qui peuvent légèrement varier.

D'une manière générale, les travaux effectués par le demandeur ont permis de constater que de très faibles quantités de fer, de l'ordre de 0,002 grammes Atome de fer par litre de combustible, sont suffisantes pour donner les résultats recherchés qui seront

soulignés dans la suite de la présente description.

Le coût du traitement des combustibles liquides avec l'additif à base de fer selon l'invention est donc extrêmement réduit.

En effet, les quantités de neutralisant nécessaires pour obtenir  
5 les excellents résultats indiqués ci-après, sont si faibles que l'application à grande échelle du procédé est possible à des prix de revient particulièrement bas.

Un avantage des additifs à base de fer selon l'invention est leur facilité d'emploi. Aucun dispositif d'injection-ou de dosage n'est  
10 nécessaire.

Le mélange des additifs et des combustibles, préalablement à l'utilisation ou combustion de ces dernier, est réalisé simplement, en introduisant, par exemple, les additifs dans les réservoirs, avant le stockage des combustibles, le mélange s'effectuant  
15 tout seul.

On prévoit d'utiliser 1 litre d'additif ou neutralisant pour 3 à 20 tonnes de combustible tel que le fuel, de viscosité légère, moyenne ou lourde, pour obtenir la dose de 0,002 grammes Atome de fer par litre de combustible.

20 Les travaux du demandeur ont abouti à des produits économiques, à un procédé pratique et facile à mettre en oeuvre, et à des résultats extrêmement satisfaisants dans la lutte contre les nuisances indiquées ci-dessus et provoquées par l'utilisation de combustibles contenant du soufre.

25 On souligne, notamment, les avantages suivants :

a) une meilleure combustion du combustible due aux effets oxydants du fer ;

b) une protection efficace contre la corrosion de toutes surfaces en contact avec les fumées, car une couche de fer très fine est  
30 déposée sur les surfaces d'échange de chaleur ou sur celles des cheminées. Cette protection est obtenue aussi bien à hautes températures, par exemple dans les surchauffeurs, qu'à bas es températures, notamment dans les réchauffeurs d'air et d'eau ou économiseurs des chaudières. On a donc une diminution des arrêts nécessaires aux entretiens et une économie de main-d'oeuvre ;  
35

c) l'obtention d'une friabilité des dépôts éventuellement existants sur les surfaces d'échange, ce qui permet un enlèvement facile de ces dépôts par des ramonages ordinaires dont la fréquence est diminuée ;

- d) une protection contre la formation de dépôts d'imbrûlés (suies) et cendres sur les surfaces d'échange de chaleur et cheminées et, par conséquent, une amélioration du rendement thermique;
- e) un abaissement du point de rosée des fumées ;
- 5 f) une réduction très importante du pourcentage de  $\text{SO}_3$ , de l'ordre de 60 à 80 % suivant les cas, contenu dans les fumées, ce qui est grandement bénéfique pour l'environnement ;
- g) une réduction considérable des émissions de matières poussiéreuses contenues dans les fumées, généralement de l'ordre de
- 10 60 à 80 % suivant les cas ;
- h) une économie de combustible résultant de l'amélioration des échanges de chaleur.

Les excellents résultats découlant du traitement chimique selon le procédé de l'invention, sont également dus à l'abaissement du

15 pourcentage de  $\text{SO}_3$  contenu dans les cendres des fuels.

Il est connu qu'un fuel dont les cendres contiennent un pourcentage de  $\text{SO}_3$  inférieur à 3 - 5 %, brûle sans problèmes majeurs de corrosion, de formation de dépôts sur les surfaces d'échange et de pollution atmosphérique.

- 20 Par contre, les fuels dont l'analyse des cendres révèle un pourcentage de  $\text{SO}_3$  supérieur à environ 10 % donnent souvent lieu à l'apparition des nuisances énumérées.

Le procédé du demandeur consiste donc à incorporer aux combustibles de faibles quantités de fer en solution dans d'autres composants comme des solvants et agents tensio-actifs, de façon à

25 permettre de reconstituer une analyse des cendres à faible pourcentage de  $\text{SO}_3$ .

Une reconstitution de l'analyse des cendres des fuels donnant un pourcentage inférieur à 5 - 10 % de  $\text{SO}_3$  n'est cependant pas toujours

30 nécessaire, car le fer contenu dans l'additif se présente sous une forme liquide mono-moléculaire et gêne considérablement les effets nocifs du soufre, même si celui-ci se présente en un pourcentage supérieur à 5 - 15 % dans l'analyse des cendres.

Un autre avantage résultant de l'emploi des produits et procédé

35 selon l'invention est qu'ils ne provoquent aucune formation de dépôts sur les surfaces d'échange de chaleur des chaudières et des moteurs Diésel, côté fumée.

La présence de tels dépôts est souvent constatée lorsqu'on utilise des neutralisants classiques à base de carbonate de calcium ou

72 15784

5

2181607

de dolomie, ou toute autre poudre ou produit liquide introduit dans l'air de combustion, ou dans les fumées, ou dans les combustibles eux-mêmes.

RE V E N D I C A T I O N S

1. - Procédé pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion de combustibles solides, liquides ou gazeux contenant du soufre et, notamment, de combustibles liquides tels que les fuels, caractérisé en ce que l'additif ou neutralisant utilisé  
5 est un produit ou une solution à base de fer.
2. - Procédé pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion de combustibles contenant du soufre et, notamment, de combustibles liquides tels que les fuels, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit, dans lesdits combustibles,  
10 une solution liquide contenant de 1 à 10 % de fer en poids.
3. - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la dite solution liquide est constituée par du naphténate de fer contenant, par exemple, environ 6 % de fer en poids.
4. - Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé  
15 en ce que le neutralisant ajouté au combustible est constitué par un mélange comprenant une solution contenant de 1 à 10 % de fer en poids et un solvant adéquat, notamment un hydrocarbure à point d'éclair supérieur à 65°C, le mélange ayant, de préférence, la composition suivante :  
20 - 40 à 60 % et, plus précisément, 50 % d'une solution à base de fer ;  
- 60 à 40 % et, plus précisément, 50 % de solvant.
5. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le neutralisant ajouté au combustible est constitué par un mélange  
25 comprenant : une solution contenant de 1 à 10 % de fer en poids, un solvant adéquat et un agent de surface tel que, notamment, le Nonylphenol oxyéthyléné à 9 molécules, ledit mélange ayant, de préférence, la composition suivante :  
- 40 à 55 % et, plus précisément, 45 % d'une solution à base de  
30 fer ;  
- 40 à 55 % et, plus précisément, 45 % d'un solvant adéquat ;  
- 5 à 20 % et, plus précisément, 10 % d'un agent de surface.
6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le neutralisant incorporé au combustible est constitué par un mélange  
35 comprenant : une solution contenant de 1 à 10 % de fer en poids, un solvant adéquat, un agent de surface et un désémulsifiant pour rompre les émulsions eau/fuel, notamment un oxyde d'éthylène sur les polypropylènes glycols, ledit mélange ayant, de préférence,

la composition suivante :

- 40 à 50 % et, plus précisément, 45 % d'une solution contenant du fer ;
- 40 à 50 % et, plus précisément, 45 % d'un solvant adéquat ;
- 5 - 5 à 15 % et, par exemple, 5 % d'un agent de surface ;
- 5 % d'un désémulsifiant.
- 7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise environ 1 litre de neutralisant pour le traitement de 3 à 20 tonnes de combustible, de façon à
- 10 incorporer une quantité de fer de l'ordre de 0,002 grammes Atome par litre de combustible.
- 8. - Produit pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion de combustibles contenant du soufre et, notamment, de combustibles liquides tels que les fuels, caractérisé en ce
- 15 qu'il est constitué par un mélange comprenant une solution liquide contenant de 1 à 10 % de fer en poids tel que, par exemple, du naphtenate de fer, et un solvant adéquat tel que, par exemple, un hydrocarbure à point d'éclair supérieur à 65°C, la composition de ce produit étant, de préférence, de :
- 20 - 40 à 60 % et, notamment, 50 % de solution liquide contenant de 1 à 10 % de fer en poids, et de
- 60 à 40 % et, notamment, 50 % de solvant adéquat.
- 9. - Produit pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion de combustibles contenant du soufre, selon la revendi-
- 25 cation 8 caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange comprenant encore un agent de surface approprié tel que, par exemple, le Nonylphénol oxyéthyléné à 9 molécules, la composition de ce produit étant, de préférence, de :
- 40 à 55 % et, notamment, 45 % d'une solution liquide contenant
- 30 de 1 à 10 % de fer en poids ;
- 40 à 55 % et, plus précisément, 45 % d'un solvant adéquat ;
- 5 à 20 % et, par exemple, 10 % d'un agent de surface.
- 10. - Produit pour la neutralisation des fumées provenant de la combustion de combustibles contenant du soufre, selon la reven-
- 35 dication 9, caractérisé en ce qu'il est constitué par un mélange comprenant encore un désémulsifiant pour rompre les émulsions eau/fuel tel que, par exemple, un oxyde d'éthylène sur les polypropylènes glycols, la composition de ce produit étant, de préférence, de :



- 40 à 50 % et, notamment, 45 % d'une solution contenant de 1 à 10 % de fer en poids ;
  - 40 à 50 % et, par exemple, 45 % d'un solvant adéquat ;
  - 5 à 15 % et, plus précisément, 5 % d'un agent de surface ;
- 5 - 5 % d'un désémulsifiant.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**